

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-154026

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl.

C03B 9/48

C03B 40/00

C23C 14/06

(21)Application number : 10-326277

(71)Applicant : ASAHI BEER PACKS:KK
NIPPON ITF KK

(22)Date of filing : 17.11.1998

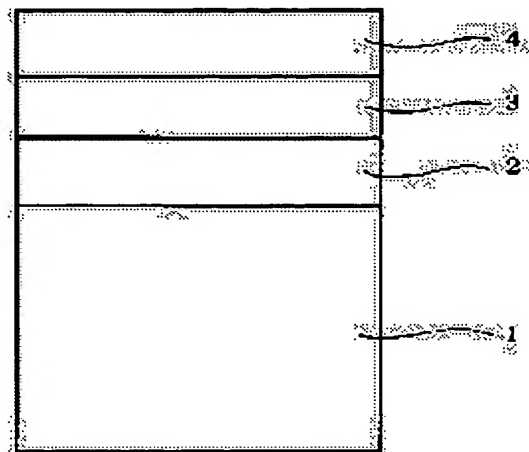
(72)Inventor : KANAZAWA HIDEFUMI
UEDA MIKIO
NAKANISHI TETSUO
ISHII TAKAYA
ASAGI NORIO

(54) MOLDING DIE OF GLASS BOTTLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass molding die coated with a ceramic thin film which has a reduced reactivity with glass and good sliding property with glass.

SOLUTION: This molding die for glass bottles is produced by applying a ceramic thin film on the glass molding face of the molding die base. The base body 1 consists of an iron-based metal. The amount of chromium and nitrogen in the ceramic thin film are controlled to 65 to 75 mol% chromium and 35 to 25 mol% nitrogen in the lower layer side, and 52 to 60 mol.% chromium and 48 to 40 mol.% nitrogen in the upper layer side. The amount of chromium increases while the amount of nitrogen decreases to the lower layer side.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154026

(P 2 0 0 0 - 1 5 4 0 2 6 A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000. 6. 6)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C03B 9/48		C03B 9/48	A 4G015
40/00		40/00	4K029
C23C 14/06		C23C 14/06	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全5頁)

(21) 出願番号	特願平10-326277	(71) 出願人	591051807 株式会社アサヒビールパックス 姫路市飾磨区今在家1351-1
(22) 出願日	平成10年11月17日 (1998. 11. 17)	(71) 出願人	591029699 日本アイ・ティ・エフ株式会社 京都府京都市南区久世殿城町575番地
		(72) 発明者	金澤 秀文 姫路市飾磨区今在家1351-1 株式会社ア サヒビールパックス内
		(74) 代理人	100100147 弁理士 山野 宏 (外1名)

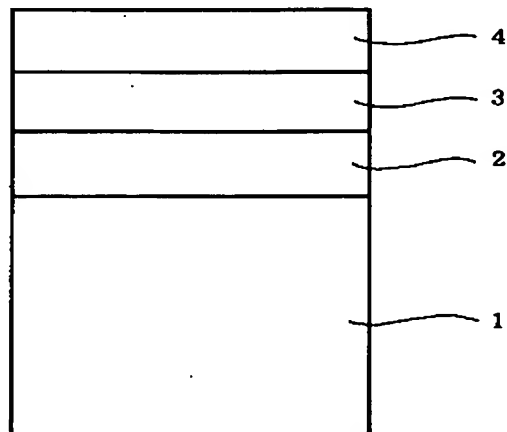
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス瓶成型金型

(57) 【要約】

【課題】 ガラスとの反応性が少なく、ガラスとの摺動性のよいセラミック薄膜を被覆したガラス成型金型を提供する。

【解決手段】 金型基材のガラス成型面にセラミック薄膜を被覆したガラス瓶成型金型である。基材1は鉄系金属とし、セラミック薄膜におけるクロムおよび窒素の含有量は、下層側でクロム：65～75モル%、窒素：35～25モル%、上層側でクロム：52～60モル%、窒素：48～40モル%とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金型基材のガラス成型面にセラミック薄膜を被覆したガラス瓶成型金型であって、前記セラミック薄膜におけるクロムおよび窒素の含有量は、下層側でクロム：65～75モル%、窒素：35～25モル%であり、上層側でクロム：52～60モル%、窒素：48～40モル%であって、下層側ほどクロムの含有量が多く窒素含有量が少ないことを特徴とするガラス瓶成型金型。

【請求項 2】 セラミック薄膜は最下層、中間層および最上層からなる複数層に形成され、各層におけるクロムおよび窒素の含有量が次のように段階的に構成されていることを特徴とする請求項 1 記載のガラス瓶成型金型。

①最下層：クロム：70～75モル%、窒素：30～25モル%

②中間層：クロム：60～70モル%、窒素：40～30モル%

③最上層：クロム：52～60モル%、窒素：48～40モル%

【請求項 3】 セラミック薄膜の厚さが 5～20 μm であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のガラス瓶成型金型。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶融ガラスを金型に流し込んで凝固成形されるガラス瓶を成型するための金型に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガラス瓶は、一般に1000℃を越える高温の溶融ガラスを鋳鉄製の金型に注入して凝固析出させる方法で成型される。ガラスの凝固時の不均一冷却による割れを防止するために金型は常時500度前後の高温に保持され、連続的に「注入→成型→取り出し」の作業が繰り返される。

【0003】この作業において、高温のガラスと金型の表面が反応して焼きつきを起こし製品が金型から抜けなくなったり、破損することがある。

【0004】また、成型後の製品を金型から取り出す際に生じる製品と金型とのこすれから金型の摩耗が生じ製品の外観を著しく損なう。鋳造のタクトを短くするために、特に意識的に金型成型面を粗くしたり、意匠のためのマークや印字を必要とする製品もあり、金型の摩耗による表面外観の損傷は歩留まりに重大な影響を与えるものである。

【0005】このような現象を防止するため、金型成型面に潤滑油や黒鉛、硫黄を含む離型性樹脂を定期的に塗布する作業法が一般的に採用されているが、高温での塗布作業は安全面での問題があるのみでなく、成型作業中に蒸発、飛散するため工場の作業環境を著しく害する。

【0006】さらに、潤滑剤や離型剤の残滓が金型表面に焼き付き、製品の表面状態を著しく害し、製品の歩留まりを大きく低下させる原因となっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題を改善す

るために、特殊な組成の鉄合金の表面を故意に粗くしたり、微細孔を開けて冷却効果をコントロールする手法（特開平8-109449号公報）が提案されている。しかし、金型の摩擦による表面状態が変化し、安定した寿命が得られていない。

【0008】また、耐熱性のある金属を成型面にメッキして潤滑性を上げる手法も提案されている。しかし、この方法も、メッキ層の耐熱性が不足で、高温での作業中にクラックを生じたり、剥離に至るため実用的でない。

10 【0009】さらに、類似の公知技術としては、光学素子用ガラス成型金型にクロムと窒素の化合物を形成する技術が知られている（特開平3-61616号公報）。この技術は使用温度範囲が600℃以下であり、また小型高精度部品が対象のため、金属基材として超硬合金や耐熱金属など膨張係数の小さい金属が使用でき、詳細な膜構造の検討なしに実施できる。その上、きわめて表面の滑らかな製品の静的なガラス成型用であるため、もともと摩耗が少なく、表面層の硬さの要求が比較的緩やかである。一方、ビール瓶などの成型用途は、金型に対するコスト、使用温度範囲、ブロー成型する際の溶融流動ガラスに対する耐摩耗性など極めて制約が多く、膜組成の詳細な設計を経る必要があった。

【0010】従って、本発明の主目的は、ガラスとの反応性が少なく、ガラスとの摺動性のよいセラミック薄膜を被覆したガラス成型金型を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明金型は、金型のガラス成型面にセラミック薄膜を被覆したガラス瓶成型金型であって、前記セラミック薄膜におけるクロムおよび窒素の含有量は、下層側でクロム：65～75モル%、窒素：35～25モル%であり、上層側でクロム：52～60モル%、窒素：48～40モル%であって、下層側ほどクロムの含有量が多く窒素の含有量が少ないことを特徴とする。

30 【0012】ここで、上記組成限定は、セラミック薄膜の全体組成を100モル%として規定している。セラミック薄膜はクロムと窒素を主成分とするもので、両元素が薄膜全体に占める割合は、例えば90モル%以上とすることが適切である。従って、このセラミック薄膜には、水素、アルゴン、鉄、シリコンなどの不可避的不純物を含むしても良いことは言うまでもない。

40 【0013】また、セラミック薄膜における下層側（ガラス成形面側）から上層側への組成変化は連続的であっても段階的であってもよい。つまり、連続的な組成変化を持つセラミック薄膜は、下層側ほどクロムの含有量が多く、上層側ほど窒素含有量が多くなるよう、順次クロムと窒素の含有量を変化させて傾斜構造に構成する。一方、段階的な組成変化を持つセラミック薄膜は、積層構造を有し、各層で段階的にクロムと窒素の含有量が異なるように薄膜を形成する。特に、段階的に組成変化を形成した場合、セラミック薄膜を最下層、中間層および最

上層からなる複数層に形成し、各層におけるクロムおよび窒素の含有量は次のように構成することが好ましい。この場合、中間層自体を複数層に構成することも含む。

【0014】①最下層：クロム：70～75モル%、窒素：30～25モル%

②中間層：クロム：60～70モル%、窒素：40～30モル%

③最上層：クロム：52～60モル%、窒素：48～40モル%

【0015】上記セラミック薄膜の厚さは5～20 μ mが適切である。また、このようなセラミック薄膜はイオンプレーティング法やPVD（物理気相合成法）などにより形成すれば良い。

【0016】金型の基材材料としては、鋳鉄、軟鉄などの鉄系材料が挙げられる。セラミック薄膜を形成する場合、予め金型の基材表面を研磨しておくことが望ましい。なお、セラミック薄膜は、金型基材の成形面の他、金型構成部品同士の接合面にも形成することが望ましい。

【0017】以下、本発明に至る経緯や上記構成の限定理由を説明する。クロムと窒素を構成の主元素とするセラミック薄膜は化学的に安定しており、摺動性の良いことでも知られている。発明者らはこのセラミック薄膜をガラス瓶成型金型基材の成型面に被覆してガラスとの焼き付きや付着を防止し、製品の工場環境の汚染源となる潤滑剤の塗布工程をなくして、大幅にガラス瓶の製造コストを低減することを目的に研究を行った。

【0018】一般的に、ガラス瓶用の金型は寸法的に大きく、かつ使用温度範囲が室温から1000℃以上にわたる極めて広い範囲であるため、製造が容易でコストも安く、熱歪の生じにくい鋳鉄製の型が使われている。従って、まず安価に入手できる鋳鉄の金型に剥離を生じることなく熱サイクルに耐える薄膜をコーティングする条件の検討を行った。

【0019】しかし、一般的に窒化クロムと言われるクロムと窒素の比率が各50%である材料は膨張係数が極めて小さく、鉄系の基材に対し、500℃程度までのヒートサイクルには何とか耐えるものの、1000℃前後の熔融ガラスによる熱サイクルには耐えることができず剥離を生じた。

【0020】金型の薄膜最表面では熔融ガラスが接触し、最高温度1000℃前後にまで上昇したブロー成型後に瓶を取り出すので、500℃程度まで急速に温度低下する熱サイクルを受ける。そこで、クロムと窒素の組成比率を変えたセラミック薄膜を作製し、比較検討した結果、上記の熱サイクルに耐える条件を見出した。

【0021】窒素の比率を下げていくと、化合物の膨張係数は増加し、Cr/Nが50/50のときの $2.5 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ から70/30で $9 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ まで変化させることができるが、クロムの比率が上がると、それに伴って硬さが急激に低下してしまうことが判明した。

【0022】また、鋳鉄はその構成元素としてフリーカ

ーボンを多分に含んでおり、成膜中および高温での長時間の使用中に拡散を生じ、クロムを主体とする薄膜と反応して化合物を作り、剥離を生じやすいことも判明した。

【0023】これらのテストを繰り返した結果、鋳鉄と直接接させる下層側としてはクロムの含有率を65～75モル%とし、上層側はそれよりクロム含有率の低い52～60モル%とすることにより、安定した寿命の金型が得られることが判明した。

【0024】下層側のクロム含有量が規定上限値を超えると耐熱性が不足して熱サイクルに耐えられなくなり、規定下限値未満では薄膜の密着性が安定しないことに加え、膨張係数の不整合から熱サイクルでの剥離を生じる。

【0025】また、上層側のクロム含有量を規定下限値未満にすると、膜の剥離は生じないが硬さが足りず、使用中に摩耗を生じる。逆に規定上限値を超えると、膨張係数の不整合から熱サイクルでの剥離を生じる。

【0026】さらに、高温域での使用、ブロー成型時の熔融流動ガラスとの耐摩耗性をクリアするためには5 μ m以上、20 μ m以下の膜厚が必要となる。膜厚が規定上限値を超えると、膨張のミスマッチにより膜内に亀裂を生じる危険があり、下限値未満では表面の凹凸をカバーできず、性能にばらつきが生じやすい。

【0027】特公平3-61616号公報などの単層CrN薄膜を3 μ m形成させたガラス成型金型では、高温度域からの繰り返し熱サイクルを受けるため、熱膨張係数の違う金型と薄膜では応力振幅を発生し、早期に膜剥離を生じる。

【0028】一方、後述するように、本発明の規定範囲の薄膜を形成した金型は、潤滑剤の塗布作業なしに10万ショットの連続操業を行っても焼き付き現象が起らず、極めて良好な製品が得られることが確認できた。

【0029】なお、この薄膜はガラスとの摺動性能を上げるのみでなく、高温で組み立て、開放を繰り返す製造工程での金型同士の焼き付き、かじりに対しても防止効果が顕著である。従って、ガラス成型面のみでなく、金型構成部品同士の接合面にも被覆を施すことにより、一層の生産性向上が実現できる。

【0030】

【発明の実施の態様】以下、本発明の実施の形態を説明する。

<実施例1>鋳鉄基材の表面にアーク式イオンプレーティング装置を用いてクロムと窒素の組成が異なる各種のセラミック薄膜を成膜し、硬さおよびガラスを相手とした摩耗試験を実施した。薄膜は単層で、その厚さは10 μ mである。熱膨張係数については、タングステン薄膜に厚膜コーティングを行い、加熱テストによるバイメタル効果からその概略値を推定した。その結果を表1に示す。表1において、窒素の含有量は100%から「Crモル

%」を減じた値にほぼ等しい（次の実施例2においても同様）。また、「ガラスとの摩耗量」において、各々「××」は基材に至るほどの激しい摩耗が認められたことを、「×」は摩耗量が大きかったことを、「△」は摩

耗量が小さかったことを、「○」は摩耗がほとんど認められなかったことを表す。

【0031】

【表1】

セラミック膜組成 (Cr mol%)	硬さ (Hmv)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$)	ガラスとの 摺動摩耗量
98	400	—	××
83	1000	—	×
71	1450	9	△
65	1600	8	○
60	1700	7	○
53	1800	6	○
48	1850	2.4	○

【0032】表1に示すように、熱膨張係数はクロム含有量が高いほど铸铁に近い値となるが、硬さは低く実用性能であるガラスとの摺動による摩耗量は、クロムの含有量が低いほうが有利であることがわかった。

【0033】＜実施例2＞铸铁基材の上にクロムと窒素の含有量が異なるセラミック薄膜を5 μ m積層し、コーティング後の密着性についてはダイヤモンド圧子の押し込みテストにより評価を行った。ここでは薄膜の組成が厚さ方向に連続的に変化するものも作製したが、これはクロムと反応させる窒素ガスの導入量を連続的に増加することで実現できる。また、これらのサンプルに室温～

1000℃の熱サイクルを与え、剥離の有無を観察し、さらに上記と同じ密着性の評価をして安定性の確認を行った。その結果を表2に示す。表2中、「薄膜の密着性」、「熱サイクルに対する安定性」において、各々「×」は圧痕周辺にて全周の膜剥離が認められたことを、「△」は圧痕周辺にて数箇所の膜剥離が認められたことを、「○」は圧痕周辺にて一部に膜剥離が認められたことを、「◎」は膜剥離がないことを表す。

【0034】

【表2】

最下層 Cr含有量 (mol%)	中間層 Cr含有量 (mol%)	最上層 Cr含有量 (mol%)	薄膜の 密着性	熱サイク ルに対す る安定性
なし	なし	50	△	×
なし	なし	57	○	×
なし	なし	65	○	○
62	なし	57	○	△
65	なし	57	○	○
65	なし	52	○	○
75	なし	52	○	○
74	なし	65	○	○
78	65	52	○	○
85	65	52	○	○
70→傾斜→55			◎	◎

【0035】表2からわかるように、最下層のクロム含有量が65モル%以上である場合に好結果が得られている。特に、薄膜の厚さ方向の組成を連続的に変化したものは極めて優れた密着性を示している。

【0036】＜実施例3＞铸铁製の金型基材の表面に2層のセラミック薄膜を積層した。下層（基材側）の組成はクロム70モル%、窒素30モル%で、上層のそれはクロム55モル%、窒素45モル%である。また、これら2層の合計厚さを10 μ mとした。そして、ガラス瓶の成型加工を実施した。

【0037】その結果、潤滑剤の塗布作業なしで50000～80000ショットの連続操業を行ったときに最上層が摩耗消滅し、ガラスの焼き付きが生じて金型自体の破損に至った。なお、比較例としてセラミック薄膜のない金型を用いて同様の試験を行ったところ、600ショット足ら

ずでガラスの焼き付きが生じて金型自体の破損に至った。

【0038】＜実施例4＞铸铁製の金型基材の表面に2層のセラミック薄膜を積層した。下層（基材側）の組成はクロム60モル%、窒素40モル%のセラミック薄膜で、上層のそれはクロム55モル%、窒素45モル%である。また、これら2層の合計厚さを10 μ mとした。そして、ガラス瓶の成型加工を実施した。

【0039】その結果、潤滑剤の塗布作業なしで50000ショットの連続操業を行ったときに上層に微細な割れを生じ、部分的に膜剥離を生じていた。また、そのときできたガラス瓶も不良であった。

【0040】＜実施例5＞铸铁製の金型の表面に3層のセラミック薄膜を積層した。その構成断面図を図1に示す。図示のように、基材1の上には順に最下層2、中間層

3、最上層4が形成され、各層のクロムと窒素の組成は次の通りであった。

【0041】最下層2：クロム75モル%、窒素25モル%、中間層3：クロム68モル%、窒素32モル%、最上層4：クロム55モル%、窒素45モル%である。また、これら3層の合計厚さを10 μ mとした。そして、ガラス瓶の成型加工を実施した。

【0042】その結果、潤滑剤の塗布作業なしで10万ショットの連続操作が可能であった。また、できたガラス瓶の表面状態は極めて綺麗であり、こすれ傷不良も大幅に減少した。

【0043】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明金型を用いれば、潤滑剤の塗布作業も不要で、工場を清浄に保てるだけでなく、金型や製品への残滓の焼き付き付着も防止できるため、長時間にわたる連続操作が可能となり、製品の外観不良も減少できる。その結果、ガラス瓶の製造コストを大幅に低減することができる。

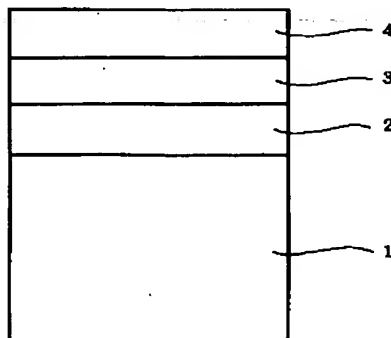
【図面の簡単な説明】

【図1】金型の成型面に形成されたセラミック薄膜の積層構造を示す断面図である。

【符号の説明】

1 基材 2 最下層 3 中間層 4 最上層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 上田 幹夫
姫路市飾磨区今在家1351-1 株式会社ア
サヒビールパックス内
(72)発明者 中西 哲夫
姫路市飾磨区今在家1351-1 株式会社ア
サヒビールパックス内

(72)発明者 石井 孝也
京都市南区久世殿城町575番地 日本ア
イ・ティ・エフ株式会社内
(72)発明者 浅儀 典生
京都市南区久世殿城町575番地 日本ア
イ・ティ・エフ株式会社内

Fターム(参考) 4G015 HA01
4K029 AA02 AA26 BA58 BB02 BC02
BD05 CA01 CA03